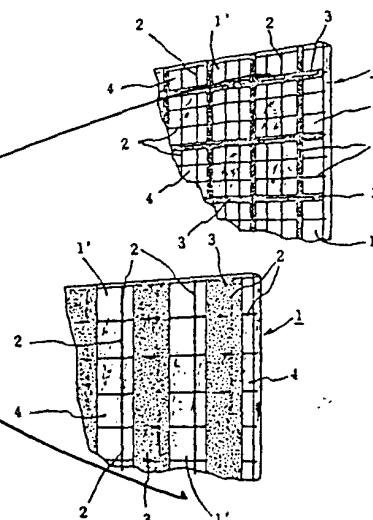


(53) SHIELDING DECORATIVE WORKING OF WIRE NET PART OF WIRE NET TRANSPARENT PLATE

(11) 63-195148 (A) (43) 12.8.1988 (19) JP
(21) Appl. No. 62-25570 (22) 7.2.1987
(71) FUJI KOGYO K.K. (72) YOSHIMI KANEDA
(51) Int. Cl. C03C15/00, B32B3/24, C03C19/00, C03C23/00

PURPOSE: To shield a wire net from outside view and obtain the titled transparent plate having excellent decorativeness and good external appearance by combination of a transparent and opaque parts, by etching a transparent plate surface of wire net parts of a wire transparent plate by a mechanical or chemical etching method, etc., and finishing the transparent plate surface into a ground glass form.

CONSTITUTION: The transparent plate surface 1' of metallic wire parts of wires 2 in a wire transparent plate 1, e.g. wire transparent flat glass or wire transparent resin plate, etc., prepared by filling wire net 2 for reinforcing or preventing scattering in almost the central part in the thickness direction is subjected to a mechanical etching work method, e.g. sandblasting, etc., chemical etching work method using a chemical, etc., or irradiation etching work method using laser beams, etc., used alone or together to partially finish the plate surface 1' into a ground glass surface or ground glass form 3. Thereby delicate contrast 4 is produced.



(54) CRYSTAL
(11) 63-195148 (A)
(21) Appl. No. 62-25570
(71) FUJI KOGYO K.K.
(51) Int. Cl. C03C15/00, B32B3/24, C03C19/00, C03C23/00

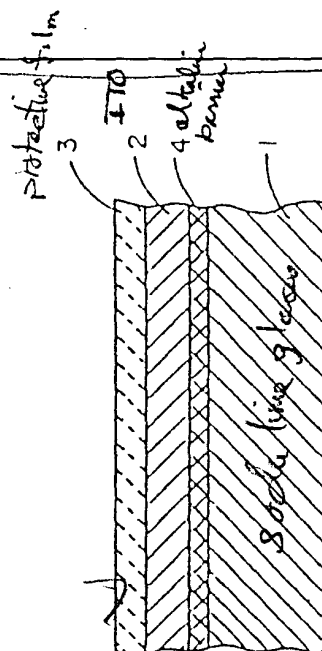
PURPOSE: To obtain a transparent electrically conductive film having excellent plasma reaction as well as corrosion resistance in a reducing atmosphere and suitable as substrates for solar cells, etc., by forming a protective film consisting of TiC (doped with H₂) on the surface of a transparent electrically conductive film consisting essentially of indium oxide or tin oxide.

(54) TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM

(11) 63-195149 (A) (43) 12.8.1988 (19) JP
(21) Appl. No. 62-27368 (22) 10.2.1987
(71) ASahi GLASS CO LTD (72) MAMORU MIZUHASHI(2)
(51) Int. Cl. C03C17/23, H01L31/04

PURPOSE: To obtain a transparent electrically conductive film having excellent plasma reaction as well as corrosion resistance in a reducing atmosphere and suitable as substrates for solar cells, etc., by forming a protective film consisting of TiC (doped with H₂) on the surface of a transparent electrically conductive film consisting essentially of indium oxide or tin oxide.

CONSTITUTION: A transparent electrically conductive film 2 consisting essentially of indium oxide, such as tin-doped indium oxide, etc., containing 0.5~30wt.% tin or electrically conductive film 2 consisting essentially of tin oxide, such as fluorine-doped tin oxide, etc., containing 0.1~5wt.% fluorine is formed on a substrate 1, such as soda-lime silicate glass plate, etc., as necessary, having an alkaline barrier film 4, consisting essentially of an oxide, such as SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, etc., and formed thereon by a sputtering, vacuum deposition method, etc. TiC optionally doped with ≤50% (atomic ratio) hydrogen is then formed as a protective film 3 having 10~100 Å thickness on the electrically conductive film 2 by, e.g. a sputtering method.



(54) PRODUCTION OF ANTIFOGGING LAMINATED GLASS
(11) 63-195150 (A)
(21) Appl. No. 62-27369
(71) ASahi GLASS CO LTD
(51) Int. Cl. C03C27/12

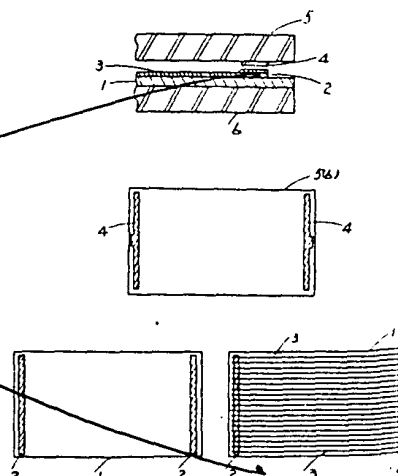
PURPOSE: To obtain the titled glass of a suitable thickness without peeling phenomenon in good yield at a low cost in a few steps, by laminating and contact bonding an exterior plate glass having front side electric supply units on both edge parts on a mating interlayer having back side electric supply units containing metallic fine wires arranged and fixed at positions corresponding to the electric supply unit and interior plate glass.

(54) PRODUCTION OF ANTIFOGGING LAMINATED GLASS

(11) 63-195150 (A) (43) 12.8.1988 (19) JP
(21) Appl. No. 62-27369 (22) 10.2.1987
(71) ASahi GLASS CO LTD (72) TOSHIKI ISHIKURI
(51) Int. Cl. C03C27/12

PURPOSE: To obtain the titled glass of a suitable thickness without peeling phenomenon in good yield at a low cost in a few steps, by laminating and contact bonding an exterior plate glass having front side electric supply units on both edge parts on a mating interlayer having back side electric supply units containing metallic fine wires arranged and fixed at positions corresponding to the electric supply unit and interior plate glass.

CONSTITUTION: An electrically conductive paste, e.g. silver paste, etc., is printed on both edge parts on the joining side of an exterior plate glass 5 in a suitable width and sintered to provide a pair of front side electric supply units 4. Back side electric supply units 2 are then heat bonded to the corresponding positions of the surface on the side opposite to the above-mentioned electric supply units 4 of a mating interlayer 1. Plural metallic fine wires 3 having 10~40 μ wire diameter are placed between the mutual electric supply units 2 on both edge parts at a suitable interval, heat bonded, attached and held by the interlayer 1. An interior plate glass 6 is subsequently laminated thereon, subjected to adjusting work, e.g. cutting of the protruded interlayer 1, etc., then previously contact bonded, contact bonded and integrally joined.



(54) PRODUCTION OF ANTIFOGGING LAMINATED GLASS
(11) 63-195150 (A)
(21) Appl. No. 62-27369
(71) ASahi GLASS CO LTD
(51) Int. Cl. C03C27/12

PURPOSE: To obtain the titled glass of a suitable thickness without peeling phenomenon in good yield at a low cost in a few steps, by laminating and contact bonding an exterior plate glass having front side electric supply units on both edge parts on a mating interlayer having back side electric supply units containing metallic fine wires arranged and fixed at positions corresponding to the electric supply unit and interior plate glass.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-195149

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月12日

C 03 C 17/23
H 01 L 31/04

8017-4G
B-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 透明電導膜

⑮ 特 願 昭62-27368

⑯ 出 願 昭62(1987)2月10日

⑰ 発 明 者 水 橋 衛 神奈川県横浜市旭区白根町1219-47
⑱ 発 明 者 多 田 昌 史 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543-7
⑲ 発 明 者 松 井 雄 志 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1 旭硝子鶴ヶ峰寮
⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透明電導膜

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化インジウム、又は酸化錫を主成分とする透明電導膜の表面に、炭化チタン、又は水素がドーピングされた炭化チタンからなる保護膜を形成したことを特徴とする耐食性の改善された透明電導膜。
- (2) 水素を原子比で50%以下含む炭化チタンからなる保護膜を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明電導膜。
- (3) 保護膜の厚みが10~100 Åであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明電導膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐食性のある透明電導膜、特に太陽電池用基板として最適な透明電導膜に関する

ものである。

[従来技術]

一般に、可視光領域において透明で、かつ導電性を有する透明電導膜は、液晶ディスプレイ、ELディスプレイなど新しいディスプレイ方式における透明電極や、アモルファスシリコン太陽電池における透明電極として使用され、又フォトリソ、その他各種用途の帯電防止のために透明ガラス基板上に成膜して使用されている。これらの透明電導膜の材料としては、主に酸化インジウムや酸化錫が用いられている。特に酸化インジウムの方は、より低抵抗化が可能で、酸化錫を添加含有させることにより、現在のところ約 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のものが得られている。

[発明の解決しようとする問題点]

この様に、透明電導膜、特に酸化インジウム膜は、導電性では、優れた特性を持っているが、耐酸性や耐還元性を検討するときわめて弱い膜である。例えば100%濃度の塩酸中にガラ

ス板上に 500~1000Å の膜厚の酸化インジウムを蒸着して形成した膜を投漬すると、1~3秒で溶去してしまい全く使いものにならないという場合もある。又酸化インジウムは酸素欠乏型の透明電導膜であり、ドナー型の導電性を有する。この膜にあっては、インジウムと酸素との結合が弱いため、水素を含む高温雰囲気またはプラズマ中でのイオン衝撃を行なうと酸素が遊離して金属インジウムが析出して失透してしまう。この事は、この酸化インジウム膜を太陽電池用半導体膜として使用する際、大きな問題となる。というのは、現在、太陽電池用半導体膜として使用されているアモルファスシリコン膜は水素プラズマを用いたプラズマ CVD 法によって作成する事が主流だからである。かかる問題点の解決法として、酸化インジウム膜の上にブロッキング層として別の層を形成することが考えられる。

酸化錫膜をこのブロッキング層として用いる事が提案されているが(特開昭58-218704号)、

とする透明電導膜としては、フッ素が酸化錫に対し 0.1~5重量%、好ましくは 0.3~2重量%程度含有され、電導性が付与されたフッ素ドーパ酸化錫電導膜、あるいはアンチモンが酸化錫に対し、0.1~30重量%、好ましくは 0.3~5重量%程度含有され、電導性が付与されたアンチモン・ドーパ酸化錫電導膜である。

かかる錫ドーパ酸化インジウム電導膜は、スパッタリング法、真空蒸着法などによって製造することができ、又フッ素ドーパ酸化錫電導膜は、CVD法(Chemical vapor deposition)、スパッタリング法、真空蒸着法、溶液スプレー法などによって製造することができ、又アンチモン・ドーパ酸化錫電導膜は、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、溶液スプレー法などによって製造することができる。かかる透明電導膜は、得ようとする抵抗値、光学的特性などによって、その膜厚が決定されるが、通常は 500Å~2μm 程度の範囲である。

上記した透明電導膜 2 を形成する基体 1 とし

耐プラズマ反応性という点では充分ではない。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、酸化インジウム、又は酸化錫を主成分とする透明電導膜の表面に炭化チタン、又は水素がドーパされた炭化チタンからなる保護膜を形成したことを特徴とする耐食性の改善された透明電導膜を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

第 1, 2 図は、本発明に係る透明電導膜の実施態様を示した図面であり、1 は基体、2 は酸化インジウム、又は酸化錫を主成分とする透明電導膜、3 は炭化チタン、又は水素がドーパされた炭化チタンからなる保護膜、4 はアルカリバリアー膜を示す。

本発明における酸化インジウムを主成分とする透明電導膜としては、錫が酸化インジウムに対し 0.5~30重量%、好ましくは 5~10重量%程度含有され、電導性が付与された錫ドーパ酸化インジウム電導膜であり、又酸化錫を主成分

としては、透明性、光学的特性、耐久性、電気的特性等の点から、ソーダライムシリケートガラス板、アルミノシリケートガラス板、硼珪酸塩ガラス板、リチウムアルミノシリケートガラス板などのアルカリ含有ガラス板、低アルカリ含有ガラス板、あるいは無アルカリガラス板、石英ガラス板などが好ましいが、場合によっては透明性プラスチック板、あるいは透明性プラスチックフィルムを使用することもできる。なお、ソーダライム・シリケートガラス板などのアルカリ含有ガラス板、あるいは低アルカリ含有ガラス板においては、その表面のアルカリ成分が溶出して、その上に形成された透明電導膜にヘイズ(曇り)が発生する場合があるので、これを防止するために上記ガラス板の透明電導膜形成面側に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物を主体とするアルカリバリアー膜 4 を形成しておくのが好ましい。

本発明においては、酸化インジウム、又は酸化錫を主成分とする透明電導膜の耐食性、特に

耐プラ
なる保
素がド
使用さ
タン膜
炭化チ
含有の
1~30
ある。

炭化
る化合
置に、
めてい
し、不
金属
炭素原
って失
よって
いるこ
チタン、

有しな
に比べ
オーバー
も、抵
しかし
つ。膜
ラズマ
れば、
の膜厚
炭化チ
端に腐
た透明
基板と
難であ
しかし
布に不
面の特
における
は 20~5
上記し

耐プラズマ性を向上させるために炭化チタンからなる保護膜が形成される。特に好ましくは、水素がドーピングされた炭化チタンからなる保護膜が使用される。かかる水素がドーピングされた炭化チタン膜としては、水素を原子比で50%以下含む炭化チタンからなる膜、特に好ましくは水素含有の効果が充分に発揮される様に原子比で1~30%水素を含ませた炭化チタン膜が最適である。

炭化チタンは食塩と同じ形の単位格子を有する化合物であり、チタン原子が塩素イオンの位置に、炭素原子がナトリウムイオンの位置をしめている。金属なみの電導性、金属光沢を有し、不透明であり、合金の特性を有している。

金属状態の特徴である外殻電子の非局在化は炭素原子がチタンの格子間に侵入することによって失われることがない。又、炭素の侵入によってチタンの格子がより安定な状態となることが融点と硬度の上昇からわかる。炭化チタンの硬度はモース硬さで8~10であり、ダ

イヤモンドに近く、化学的に安定であることが知られている。

化学的に安定である特性は、チタンの格子間にある炭素が反応し解離するのに大きな力学的エネルギーを必要とすることから由来すると考えられる。

プラズマに対する耐性については、非酸化物であるため、還元性プラズマに対して変化しにくいという事が考えられ、この事は、太陽電池用のアモルファスシリコンを成膜する際、炭化チタンをオーバーコートとして透明電導膜の上に使用した場合、優れた性能を示すことを意味する。

又、前述のように炭化チタンは非局在化した外殻電子を持っており、これが伝導電子として働き、バルク値として $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 位の比抵抗を示す。かかる事実は、炭化チタン膜を透明電導膜の上にオーバーコートしても、太陽電池用基板としてその面積抵抗の値に何らの支障も与えることがない。この事実は全く電導性を

有しない酸化物などをオーバーコートする場合に比べて有利な事である。つまり炭化チタンのオーバーコートは耐プラズマ反応性という面でも、抵抗値の面でも優れた特性を持っている。しかしながら、炭化チタンは可視域に吸収をもつ。膜の厚みは、下地となる透明電導膜の耐プラズマ反応性を向上させるという点だけを考えれば、バルクに近い特性を持つ膜ができる程度の膜厚でよく、それ程厚くする必要はないが、炭化チタンの膜は吸収性があるため、膜厚を極端に薄くすることがなければオーバーコートした透明電導膜全体の可視光透過率を太陽電池用基板として要求される75%以上にすることは困難である。

しかし、膜厚が薄くなるにしたがい、その分布に不均一が生じやすく、耐プラズマ反応性の面で特性が劣る傾向が生じる。従って、本発明における保護膜の厚みは10~100Å、好ましくは20~50Åの範囲が適当である。

上記した様に窒化チタン膜は、耐プラズマ性

及び抵抗値の上昇をきたさないという利点がある一方、吸収性のため70%以上の可視光透過率がなかなか得られないという不都合がある。かかる点から、高可視光透過率と電導性と耐プラズマ特性とを同時に満足する様に炭化チタンに水素をドーピングし、炭化チタン膜に水素を含有させ、電導性及び耐プラズマ反応性を残したまま可視光透過率を向上させた膜が有効である。特に、かかる水素は炭化チタンに対し原子比で50%以下、更に好ましくは1~30%炭化チタン膜に含ませることにより、電導性、高透過率及び耐プラズマ反応を同時に向上させることができる。なお、炭化チタン膜中に水素を原子比で50%より多く含めると絶縁性が高くなり、透明電導膜の上に保護膜として形成した場合、太陽電池としてその面積抵抗を上昇させ、その性能に支障をきたすこととなり好ましくない。炭化チタンに水素を導入した場合の保護膜においては、この場合の特性、即ち電導性、耐プラズマ反応性を残したまま、可視光透過率を向上させ

という特性が充分発揮される様に水素の導入割合は原子比で1~30%が最適である。

かかる水素を導入した炭化チタン膜の場合においても、その膜厚は10~50Åが最適である。

本発明における炭化チタン、又は水素を含む炭化チタンからなる保護膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法などの特定の手段に限る必要はないが、上記に示した様な膜厚で有効な耐プラズマ反応性を出させるためには、なるべくバルクの特性に近い膜を作製する必要がある、そのためには、スパッタリング法やイオンプレーティング法、プラズマCVD法など、プラズマ助成膜作製法を利用することが望ましい。又、バルクに近い緻密な膜であると有効な拡散バリアーの役目もすると考えられる。又、下地の透明電導膜もCVD法で作製し、本発明の膜もプラズマCVD法で作製するならば、アモルファスシリコンまでのオンライン生産が可能である。

例えば、スパッタリング法によって成膜する

20 vol%, 残りをアルゴンガスとするのが最適である。

本発明の透明電導膜は、耐プラズマ反応性が高いので、かかる透明電導性膜上にプラズマCVD法により各種膜を形成することができる。従って、かかる透明電導膜はアモルファス太陽電池用の透明電極として最適である。

アモルファス太陽電池を製造するに当たっては、例えばガラス基板上に形成された本発明の透明電導膜上にプラズマCVD法により、p型アモルファスSi膜、i型アモルファスSi膜、n型アモルファスSi膜を順次形成して製造される。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

スパッター装置の真空室内の陰極上に10at% (原子比%) の錫を含む金属インジウムのターゲットと炭化チタンのスパッタリング用ターゲットをそれぞれセットする。セリア研磨及び

場合には、スパッタリング装置の真空室内にチタンターゲット、又は炭化チタンターゲットをセットし、この真空室内にアルゴンガス、又はアルゴンガス及びメタンガスを導入し、かかる雰囲気中で上記ターゲットにRF電圧を印加してスパッターを行なうことで透明電導膜上に炭化チタンからなる保護膜が形成される。又、水素を含む炭化チタンからなる保護膜を形成するためには、真空室内にチタンターゲット、又は炭化チタンターゲットをセットし、この真空室内にアルゴンガス、メタンガス及び水素ガスを導入し、上記した様にかかるターゲットにRF電圧を印加してスパッターを行なうことで形成する。チタンターゲットを使用してアルゴンガス、メタンガス及び水素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングする場合には、メタンガス10~50 vol%, 水素ガス5~20 vol%, 残りをアルゴンガスとした雰囲気で行なうのが最適であり、又炭化チタンターゲットを使用する場合には、メタンガス5~80 vol%, 水素ガス0~

水洗により表面を洗浄した1.1mm厚ソーダライムシリケートガラス基板を真空室内に入れ、油拡散ポンプで 5.0×10^{-5} Torr以下まで排気する。又基板温度は370℃程度に上げておく。次に真空室内をAr:O₂=62:38の混合ガスで満たし、真空度を 2.2×10^{-3} Torrにセットし、錫-インジウム合金ターゲットに500VのDC電圧を印加し、10分間プレスパッターを行なう。プレスパッター後、シャッターを開いて5分間スパッターしたところ、膜厚4200Åの透明な錫を10at%含むIn₂O₃電導膜が得られた。次に真空を破らずに真空室中の雰囲気をAr:CH₄=7:3の混合ガスに完全に置換し、真空度を 2×10^{-4} Torrに調節後、炭化チタンのターゲットに500VのDC電圧を印加して2分間スパッターを行った。オーバーコートされた水素がドーブされた炭化チタンの保護膜の膜厚は約80Åであった。

このようにして得られた透明電導膜は、水素のドーブの割合が原子比で15%であり、その比抵抗 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視光透過率80%で、

オーバーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

これらの透明電導膜基板上に通常のアモルファスシリコン製造用プラズマCVD装置を使用し、同装置のチャンパー内を、油拡散ポンプによって 1×10^{-5} Torr程度にまで排気した後、 SiH_4 ガスと1000ppmに水素で希釈された B_2H_6 ガスを体積比 1:10でチャンパー内へ導入し、RF出力5W、基板温度250℃でP型アモルファスシリコン膜を形成した後、ヒドラジーン水和物を使用して同アモルファスシリコン膜をエッチングして透明電導膜の比抵抗、透過率を測定した。その結果、何もオーバーコートしない膜では比抵抗が1.6倍に、透過率が0.9倍に変化していたのに対し、本実施例の水素がドーピングされた炭化チタンの保護膜をオーバーコートした膜では比抵抗、透過率ともに全く変化していなかった。

実施例2

スパッター装置の真空室内の陰極上に10at%

プされた炭化チタンの保護膜の膜厚は約80Åであった。

このようにして得られた透明電導膜は、水素のドーピングの割合が原子比で10%であり、その比抵抗 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、光透過率80%で、オーバーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

これらの透明電導膜基板上に通常のアモルファスシリコン製造用プラズマCVD装置を使用し、同装置のチャンパー内を、油拡散ポンプによって 1×10^{-5} Torr程度にまで排気した後、 SiH_4 ガスと1000ppmに水素で希釈された B_2H_6 ガスを体積比 1:10でチャンパー内へ導入し、RF出力5W、基板温度250℃でP型アモルファスシリコン膜を形成した後、ヒドラジーン水和物を使用して同アモルファスシリコン膜をエッチングして透明電導膜の比抵抗、透過率を測定した。その結果、何もオーバーコートしない膜では比抵抗が1.6倍に、透過率が0.9倍に変化していたのに対し、本実施例の水素がドー

の錫を含む金属インジウムのターゲットと純粋な金属チタンのスパッターリング用ターゲットをそれぞれセットする。セリア研磨及び水洗により表面を洗浄したシリカアルカリバリヤー膜付ソーダライムシリケートガラス基板(板厚:1.1mm)を真空室内に入れ、油拡散ポンプで 5.0×10^{-5} Torr以下まで排気する。又基板温度は370℃程度に上げておく。次に真空室内を $\text{Ar}:\text{O}_2=62:38$ の混合ガスで満たし、真空度を 2.2×10^{-3} Torrにセットし、錫-インジウム合金ターゲットに500VのDC電圧を印加し、10分間プレスパッタを行なう。プレスパッタ後、シャッターを開いて5分間スパッタしたところ、膜厚4200Åの透明な錫を10at%含む In_2O_3 電導膜が得られた。次に真空を破らずに真空室中の雰囲気ガスを $\text{Ar}:\text{CH}_4=1:1$ の混合ガスに完全に置換し、真空度を 2×10^{-4} Torrに調節後、金属チタンのターゲットに500VのDC電圧を印加して1分間プレスパッタ後、2分間スパッタを行った。オーバーコートされた水素がドー

プされた炭化チタンの保護膜をオーバーコートした膜では比抵抗、透過率ともに全く変化していなかった。

実施例3

アルカリバリヤー膜としてCVD法により形成された SiO_2 膜(膜厚800Å)を表面に持つシリカ・アルカリバリヤー膜付ソーダ・ライム・シリケートガラス基板(板厚2.0mm)を充分に洗浄し、次いでこのガラス基板をCVD装置に入れた。ガラス基板を500℃に加熱した後、このガラス基板表面に四塩化錫 1×10^{-2} g/分を1として蒸気(1.1×10^{-4} mol/分)と水蒸気30、メチルアルコール1およびフッ酸1を含む窒素ガスを吹き付け、約5000Å/分で1.0wt%のフッ素のドーピングされた酸化錫からなる透明電導膜(膜厚4000Å)を形成した。次いで、炭化チタンのスパッターリング用ターゲットがセットされたスパッター装置の真空室内に上記透明電導膜付ガラス基板を入れ、該真空室内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、Ar:

$\text{CH}_4 = 7:3$ の混合ガスを入れ、真空度を $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ に調節した後、炭化チタンのターゲットに 2.0 KV の RF 電圧を印加して 1 分間プレスパッタ後、1 分間スパッタを行なった。オーバーコートされた水素がドーブされた炭化チタンの膜厚は約 50 \AA であった。このようにして得られた透明電導膜は、水素のドーブ割合が原子比で 10% であり、その比抵抗 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率 80% で、オーバーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

これらの透明電導膜基板上に通常のアモルファスシリコン製造用プラズマ CVD 装置を使用し、同装置のチャンバー内を油拡散ポンプによって $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 程度にまで排気した後、 SiH_4 ガスと 1000ppm に水素で希釈された B_2H_6 ガスを体積比 1:10 でチャンバー内へ導入し、RF 出力 5 W、基板温度 250°C で P 型アモルファスシリコン膜を形成した後、ヒドラジーン水和物を使用して同アモルファスシリコン膜をエッチングして透明電導膜の比抵抗、透過率を

測定したところ、膜厚 4200 \AA の透明な錫を 10at% 含む In_2O_3 電導膜が得られた。次に真空を破らずに真空室中の雰囲気ガスを Ar ガスに完全に置換し、真空度を $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ に調節後、炭化チタンのターゲットに 500 V の DC 電圧を印加して 2 分間スパッタを行った。オーバーコートされた炭化チタンの保護膜の膜厚は約 80 \AA であった。

このようにして得られた炭化チタンからなる透明電導膜は、比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視光透過率 78% で、オーバーコートしなかったものとほとんど変化なかった。

これらの透明電導膜基板上に通常のアモルファスシリコン製造用プラズマ CVD 装置を使用し、同装置のチャンバー内を油拡散ポンプによって $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 程度にまで排気した後、 SiH_4 ガスと 1000ppm に水素で希釈された B_2H_6 ガスを体積比 1:10 でチャンバー内へ導入し、RF 出力 5 W、基板温度 250°C で P 型アモルファスシリコン膜を形成した後、ヒドラジーン

測定した。その結果、何もオーバーコートしない膜では比抵抗が 1.6 倍に、透過率 0.9 倍に変化していたのに対し、本実施例の水素がドーブされた炭化チタンの保護膜をオーバーコートした膜では比抵抗、透過率ともに全く変化していなかった。

実施例 4

スパッター装置の真空室内の陰極上に 10at% (原子比%) の錫を含む金属インジウムのターゲットと炭化チタンのスパッタリング用ターゲットをそれぞれセットする。セリア研磨及び水洗により表面を洗浄した 1.1 mm 厚ソーダライムシリケートガラス基板を真空室内に入れ、油拡散ポンプで $5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下まで排気する。又基板温度は 370°C 程度に上げておく。次に真空室内を $\text{Ar}:\text{O}_2=62:38$ の混合ガスで満たし、真空度を $2.2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ にセットし、錫-インジウム合金ターゲットに 500 V の DC 電圧を印加し、10 分間プレスパッタを行なう。プレスパッタ後、シャッターを開いて 5 分間スパ

ッタを行なう。水和物を使用して同アモルファスシリコン膜をエッチングして透明電導膜の比抵抗、透過率を測定した。その結果、何もオーバーコートしない膜では比抵抗が 1.7 倍に、透過率が 0.8 倍に変化していたのに対し、本実施例の炭化チタンの保護膜をオーバーコートした膜では比抵抗、透過率ともに全く変化していなかった。

[発明の効果]

以上のように本発明によれば、透明電導膜、特に酸化インジウム膜又は酸化錫膜の還元性雰囲気中における耐プラズマ反応性を著しく向上させることができる。このことは、アモルファスシリコンを基板とした太陽電池用基板として、この膜構成物を使用することに非常に有利である。

又、本発明による炭化チタン膜、又は水素がドーブされた炭化チタン膜は非常に硬質な膜であるから、これらの膜をいわゆる太陽電池用の凹凸構造膜に使用することによって、その保護層の働きをさせることができる。

-195149 (6)

パーコートしな
過率 0.9倍に変
の水素がドーブ
ーコートし
全く変化してい

陰極上に10at%
ンジウムのター
タリング用ター
セリア研粉及び
1mm厚ソーダライ
室内に入れ、油
以下まで排気す
に上げておく。
う混合ガスで満た
こセットし、錫-
500VのDC電圧
タを行なう。プレ
ハて5分間スパッ

ァスシリコン膜を
比抵抗、透過率を
ーコートしな
透過率が 0.8倍に
施例の炭化チタン
た膜では比抵抗、
なかった。

ば、透明電導膜、
化錫膜の還元性溶
応性を著しく向上
ことは、アモルファ
陽電池用基板とし
ることに非常に有利

タン膜、又は水素が
よ非常に硬質な膜で
らゆる太陽電池用の
によって、その保護
きる。

4. 図面の簡単な説明

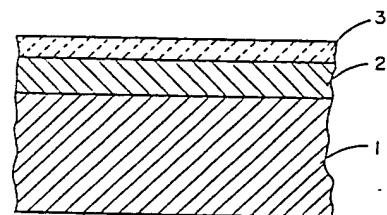
第1, 2図は本発明に係る透明電導膜を説明
するための横断面図を示す。

1: 基体、 2: 透明電導膜、
3: 保護膜、 4: アルカリバリアー膜

代 理 人 特 許 第 1 9 5 1 4 9 号

特開昭63-195149 (7)

第 1 図



第 2 図

